

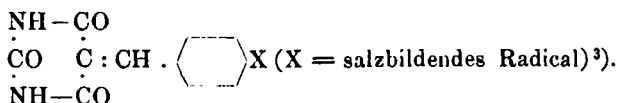
258. Arthur Weinschenk: Ueber Condensation von Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Substanzen.

[Aus dem chemischen Laborat. des physikalischen Vereins in Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Eine am 11. Mai erschienene Abhandlung von M. Conrad und H. Reinbach¹⁾ über »Condensationen von Barbitursäure und Aldehyden« veranlasst mich zu einer kurzen Publication, da ich in letzter Zeit ebendahin zielende Versuche angestellt habe, und zwar dies im Anschluss an eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Dr. Julius Tafel²⁾ angegebene Modification der Michael'schen Methode zur Darstellung von Barbitursäure aus Harnstoff und Natriummalonsäureester. Während nun die Veröffentlichung eines Theiles meiner Arbeiten, bei welchen ich zu demselben Resultate wie die zuerst genannten Forscher gelangte, zwecklos geworden ist, möchte ich doch eine meiner einschlägigen Beobachtungen, welche mir wissenschaftliches Interesse zu bieten scheint, an dieser Stelle anführen.

Während Barbitursäure mit Benzaldehyd und orthosubstituirten, rein aromatischen Aldehyden sich zu farblosen Körpern condensirt, wie in der Arbeit von Conrad und Reinbach beim Benzaldehyd selbst, beim *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Amidobenzaldehyd und Salicylaldehyd gezeigt wird, liefert dieselbe mit solchen aromatischen Aldehyden, welche in Parastellung eine salzbildende Gruppe enthalten, hübsch gelb bis orangeroth gefärbte Condensationsproducte. Als Belege dafür werde ich unten die mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Dimethylamidobenzaldehyd erhaltenen Körper beschreiben. Diese beiden besitzen die Constitution:



Das Interesse, welches diese Verbindungen besitzen, dürfte darin liegen, dass die an und für sich beachtenswerthe Färbung der von mir erhaltenen Körper wohl kaum anders gedeutet werden kann als mit der Annahme, dass dieselbe durch die Aethylenbildung zwischen dem Barbitursäure- und Aldehyd-Rest, in Gemeinschaft mit einer in

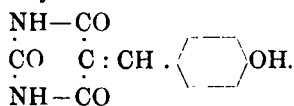
¹⁾ Diese Berichte 34, 1339 [1901].

²⁾ Diese Berichte 33, 3363 [1900]. Siehe auch des Verfassers Würzburger Inauguraldissertation: »Ueber die elektrolytische Reduction einiger Oxyurine und Oxyuridine,« S. 43.

³⁾ *p*-Oxybenzaldehyd liefert demnach ein echtes Benzalderivat im Gegensatz zum Salicylaldehyd, welcher nach Conrad und Reinbach sich mit 2 Molekülen Barbitursäure zur Salicylidenbisbarbitursäure, einem Phenylmethanderivat, vereinigt.

Parastellung befindlichen, salzbildenden Gruppe, hervorgebracht wird. Trotzdem die Eigenschaften dieser Producte dieselben nicht als Farbstoffe erscheinen lassen, glaube ich doch mit meiner Beobachtung einen Beitrag zur Kenntniss des chromophoren Charakters der Aethylenbindung geliefert zu haben.

p-Oxybenzalbarbitursäure.



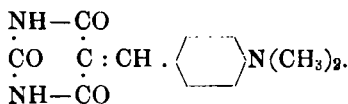
Gleiche Mol.-Gew. Barbitursäure und *p*-Oxybenzaldehyd wurden mit Alkohol oder Wasser einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct hatte sich in kanariengelben, mikroskopischen Prismen (aus Alkohol) in nahezu quantitativer Ausbeute abgeschieden. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Aether mit warmem Wasser digerirt, warm abgesaugt und nach dem Trocknen direct analysirt.

0.2117 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 754.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.21.

Die Substanz, welche bei 300°, dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure, noch nicht geschmolzen war, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich oder doch sehr schwer löslich. Beim Kochen mit verdünnter, sowie mit concentrirter Salzsäure zeigte sie keine sichtliche Veränderung. Beim vorsichtigen Zusatz nicht überschüssiger verdünnter Kalilauge geht die Substanz mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Die Letztere zeigte sich in der Wärme stärker gefärbt als bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Einengen schied sich ein Kaliumsalz als pulveriger, rothgelber Niederschlag ab. Auf Zusatz überschüssiger verdünnter Kalilauge verschwindet indessen die ursprünglich gelbe Farbe allmählich beim Stehen, sehr schnell beim Erwärmen der alkalischen Lösung. Hierbei wird nämlich die Substanz in ihre farblosen Componenten, Barbitursäure und *p*-Oxybenzaldehyd, hydrolysirt. Die Erstere konnte deutlich durch die Violursäure-reaction, der Letztere durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

p-Dimethylamidobenzalbarbitursäure.



Barbitursäure und *p*-Dimethylamidobenzaldehyd vom Schmp. 73° wurden in äquimolekularem Verhältniss mit Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Condensationsproduct hatte sich in

guter Ausbeute in Form eines schön orangerrothen Krystallpulvers abgeschieden. Zur Analyse wurde es genau wie die Hydroxylverbindung behandelt.

0.1168 g Subst.: 17 ccm N (21.5°, 757.5 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.51.

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei 282° (uncorr.). Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem spurenweise, sehr schwer in Alkohol und Aceton löslich. Beim Uebergiessen mit kalter, verdünnter Salzsäure erleidet sie keine sichtliche Veränderung; beim Erwärmen damit geht sie in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in reichlicher Menge orangegefärbte, sternförmig gruppirte Nadelchen, wohl das Hydrochlorat, ausscheiden. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Verbindung indess in ihre Componenten hydrolysiert. Mit kalter verdünnter Natronlauge übergossen, geht sie allmählich, ebenfalls orange gefärbt, in Lösung. Die Letztere entfärbt sich jedoch bald beim Stehen unter Abscheidung farblosen *p*-Dimethylamidobenzaldehyds, was fast momentan beim Erwärmen mit Natronlauge stattfindet.

259. M. Nencki und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämapyrrol.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 28. Mai 1901.)

Wie der Eine von uns (M. Nencki) kürzlich gemeinschaftlich mit J. Zaleski gezeigt hat¹⁾, lässt sich Hämatoporphyrin durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium zu einem Körper von der empirischen Formel $C_8H_{13}N$ reduciren, der mit dem Namen »Hämapyrrol« bezeichnet wurde und welcher höchstwahrscheinlich ein Isobutylpyrrol oder Methylpropylpyrrol darstellt. Auf Grund dieses Ergebnisses konnten bereits jetzt schon Vermuthungen bezüglich der Constitution des Hämatoporphyrins und Hämins geäußert werden, Vermuthungen, die mit den Küster'schen Oxydationsergebnissen des Hämatoporphyrins sehr gut in Einklang zu bringen waren.

Die Bildung des Hämapyrrols unter den angedeuteten Bedingungen war aber nicht allein für die Constitutionsbestimmung des Blutfarbstoffes von grosser Bedeutung, sie konnte auch sofort auf ein anderes, nicht minder wichtiges Gebiet, nämlich das des Chlorophylls, übertragen werden, da bekanntlich nach den von dem Anderen von

¹⁾ Diese Berichte 34, 997 [1901].